

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2000-007903**

(43)Date of publication of application : **11.01.2000**

(51)Int. Cl.

C08L 67/04

(21)Application number : **10-178503**

(71)Applicant : **SHIMADZU CORP
YASUHARA CHEMICAL CO LTD**

(22)Date of filing : **25.06.1998**

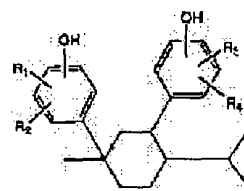
(72)Inventor : **KANAMORI KENJI
MORIKAWA TOSHIYUKI**

(54) POLYLACTIC ACID-BASED COMPOSITION AND MOLDED ITEM

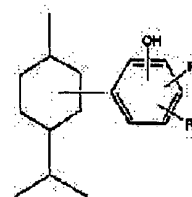
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which suppressively suffers from opaquing or rigidification at the glass transition temperature or above by compounding a lactic acid polymer and a terpene/phenol copolymer each in a specific amount.

SOLUTION: A composition comprises 100 pts.wt. of a lactic acid-based polymer, 1-100 pts.wt. of a terpene/phenol copolymer, and if required, a plasticizer, an antioxidant, a thermal stabilizer, a photostabilizer, an ultraviolet absorbent, an antistat, a filler and the like. The lactic acid-based polymer has a wt. average mol. wt. of 50,000-500,000, and preferably comprises at least 75 mole % of either unit of L-lactic acid or D-lactic acid to give a high melting point. A lactic acid copolymer is obtained by copolymerizing a lactic acid monomer or a lactide with a dicarboxylic acid, a polyhydric alcohol, lactone or the like. As the terpene/phenol copolymers, there can be mentioned 1 mole/2 mole adducts of a cyclic terpene/phenols represented by formula I or the like, 1 mole/1 mole adducts of a cyclic terpene/phenols represented by formula II or the like, or the like. R1-R4 in the formulae each represent H or methyl.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is transparent and relates to the lactic-acid system polymer constituent and mold goods which nebula by crystallization does not produce also in the temperature more than a glass transition temperature with the outstanding thermal resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, from the standpoint of natural environment protection, the biodegradability polymer decomposed in natural environment and its cast are called for, and research of spontaneous-decomposition nature resins, such as aliphatic polyester, is done actively. Especially lactic-acid system polymer has the melting point fully as high as 170-180 degrees C, and since it moreover excels in transparency, it is expected very much as a cast which employed wrapping and transparency efficiently.

[0003] However, although the container and cast by injection molding etc. of lactic-acid system polymer are excellent in rigidity, when the glass transition temperature of thermal resistance is low since it is low, and it leaves the mold goods in automatic in the car etc. compared with 60-degree-C order, polystyrene, PET, etc., the nebula and deformation by crystallization tend to produce them.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in the purpose of this invention enabling use to the use which suppressed nebula-izing more than a glass transition temperature, and upright-ization, and used the plastic deformation by suppressing crystallization of a polylactic acid which thermal resistance is raised by raising a glass transition temperature to the above-mentioned problem, and has crystallinity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons find out that the above-mentioned purpose can be attained by carrying out suitable amount combination of the terpene phenol copolymer to a polylactic acid with crystallinity, and came to complete this invention. That is, this invention is the polylactic-acid system constituent and cast with which 1-100 weight section mixture of the terpene phenol copolymer was carried out at the lactic-acid system polymer 100 weight section. In this invention, lactic-acid system polymer also contains a lactic-acid copolymer besides a polylactic-acid homopolymer, and a blend polymer.

[0006] Generally the weight average molecular weight of lactic-acid system polymer is 50,000-500,000. Moreover, although composition mole-ratio ratios of length to diameter of L-lactic-acid unit in lactic-acid system polymer and D-lactic-acid unit may be any of 100 / 0 - 0/100, it is desirable to include 90 mols or more of units of either L lactic acid or D lactic acid in acquiring the high melting point, for acquiring more than 75 mol % and the still higher melting point for the unit of L lactic acid or one of D lactic acids.

[0007] Copolymerization of other components which a lactic-acid copolymer copolymerizes [a lactic-acid monomer or a lactide, and] is carried out. As such other components, the various polyester which consists of a constituent various [these] and various polyethers, such as a dicarboxylic acid and polyhydric alcohol with the functional group of two or more ester bonding nature, hydroxycarboxylic acid, and lactone, various polycarbonates, etc. are mentioned. As a dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, an isophthalic acid, etc. are mentioned. As an example of polyhydric alcohol, ether glycols, such as aliphatic polyhydric alcohol, such as aromatic polyhydric alcohol, such as what carried out the addition reaction of the ethyleneoxide to the bisphenol, ethylene glycol, a propylene glycol, butanediol, hexandiol, octanediol, glycerol sorbitan, a trimethylol propane, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc. are mentioned. As an example of hydroxycarboxylic acid, what is indicated by a glycolic acid, a hydroxy butyl carboxylic acid, and other JP,6-184417,A is mentioned.

[0008] As lactone, glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, a beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta- or gamma-butyrolactone, PIBARO lactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned. Lactic-acid system polymer is made to compound by the well-known method conventionally. That is, it is compoundable with the direct dehydration condensation from a lactic-acid monomer JP,7-33861,A, JP,59-96123,A, and 3198 - 3199 pages [of collection of macromolecule debate drafts 44 volumes] like a publication, or the ring opening polymerization of a lactic-acid annular dimer lactide. When performing direct dehydration condensation, you may use L-lactic acid, D-lactic acid, DL-lactic acid, or which lactic acid of such mixture.

Moreover, when performing ring opening polymerization, you may use L-lactide, D-lactide, DL-lactide, or which lactide of such mixture.

[0009] composition of a lactide, refining, and polymerization operation -- the U.S. JP,4057537,B specification, the open Europe patent application No. 261572 specification, Polymer Bulletin, and 14,491-495 (1985) -- and -- It is variously indicated by reference, such as Makromol Chem., 187, and 1611-1628 (1986). [for example,] Although especially the catalyst used for this polymerization reaction is not limited, the well-known catalyst for lactic-acid polymerizations can be used for it. For example, lactic-acid tin tin, tartaric-acid tin, JIKAPURIRU acid tin, dilauryl acid tin, Dipalmitate tin, distearic acid tin, JIOREIN acid tin, alpha-naphthoic-acid tin, Tin system compounds, such as beta-naphthoic-acid tin and octylic acid tin, powder tin, Tin oxide; Zinc dust, a zinc halide, a zinc oxide, organic zinc system compound; -- titanium system compound [, such as tetrapod propyl titanate,]; -- zirconium system compound [, such as zirconium isopropoxide,]; -- antimony system compound [, such as an antimony trioxide,]; -- bismuth system compound [, such as a bismuth oxide (III),]; -- an aluminum oxide -- Aluminum system compounds, such as aluminum isopropoxide, etc. can be mentioned. Also in these, the catalyst which consists of tin or a tin compound is desirable especially from the point of activity. The amount of these catalysts used is about 0.001 - 5 % of the weight to a lactide, when performing ring opening polymerization.

[0010] Under existence of the above-mentioned catalyst, although polymerization reaction changes with catalyst kinds, it can usually be performed at the temperature of 100-220 degrees C. Moreover, it is also desirable to perform a 2 stage polymerization like a publication to JP,7-247345,A.

[0011] With the terpene phenol copolymer used by this invention a) The annular terpene phenol copolymer which carried out copolymerization of the phenols to the annular terpene, Or an annular terpene / one mol of phenols, the two-mol adduct that made phenols add to b annular terpene compound 1 molecule at a dyad rate, or this annular terpene / one mol of c phenols and a two-mol adduct, A poly annular terpene / one mol of phenols, the two-mol adduct obtained by the condensation reaction of aldehydes and ketones, And an annular terpene / one mol of phenols, and the one-mol adduct made to add at a rate of d annular terpene 1 molecule and phenols 1 molecule, Although a poly annular terpene / one mol of phenols, and the one-mol adduct obtained by the condensation reaction of aldehydes and ketones can be mentioned, it is not limited to these compounds. You may be any of a low molecular weight compound or oligomer, and polymer. Moreover, even if it is the crystalline compound which has the melting point, you may be an amorphia compound without the melting point.

a) An annular terpene phenol copolymer can be manufactured by making an annular terpene compound and phenols react under existence of a Friedel-Crafts catalyst.

Moreover, b annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct can be manufactured by making an annular terpene compound and phenols react under existence of an acid catalyst.

Moreover, c poly annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct can be manufactured by carrying out the condensation reaction of aldehydes and the ketones to an annular terpene / the one mol of the above-mentioned phenols, and a two-mol adduct.

It can manufacture by d poly annular terpene / one mol of phenols, and an one-mol adduct making an annular terpene and phenols react under acid-catalyst existence, considering as an annular terpene / one mol of phenols, and an one-mol adduct furthermore, and carrying out the condensation reaction of aldehydes and the ketones to obtained one mol / one-mol adduct.

These terpene phenol copolymers can also be used independently, and two or more kinds can also be used together and used for them.

[0012] The terpene compound of the raw material for manufacturing the terpene phenol copolymer used by this invention may be a terpene compound of a monocycle, and may be a terpene compound of ****. Although the following are mentioned as the concrete example, it is not limited to these. An alpha pinene, beta-pinene, a dipentene, a limonene, a phellandrene, alpha-terpinene, gamma-terpinene, a terpinolene, 1, 8-cineole, 1, 4-cineole, terpineol, a camphene, a TORISHI crane, PARAMENTEN -1, PARAMENTEN -2, PARAMENTEN -3, PARAMENTA dienes, Caren, etc. have.

[0013] moreover, as phenols which are the raw materials of another side for manufacturing the terpene phenol copolymer used by this invention A phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, o-ethylphenol, m-ethylphenol, p-ethylphenol, o-butylphenol, m-butylphenol, p-butylphenol, 2, 3-xyleneol, 2, 4-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 2, 6-xyleneol, Compounds, such as 3, 4-xyleneol, p-phenylphenol, 3, 6-xyleneol, p-methoxy phenol, m-methoxy phenol, bisphenol A, Bisphenol F, a catechol, a resorcinol, hydroquinone, and a naphthol, can be mentioned. These compounds are not independent or the thing limited to these, although two or more sorts can use it, mixing.

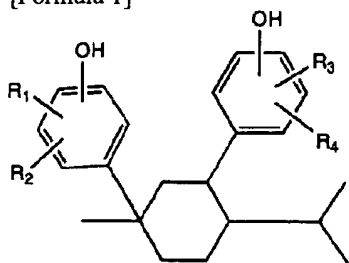
[0014] The copolymerization reaction of the annular terpene for manufacturing the annular terpene phenol copolymer of a) and phenols uses 0.2-6 mols of phenols preferably, and makes them perform at the temperature of 0-120 degrees C under existence of a Friedel-Crafts catalyst 0.1-12 mols to one mol of annular terpenes for 1 to 10 hours. As the Friedel-Crafts catalyst, an aluminum chloride, a boron trifluoride, or its complex is mentioned. Generally reaction solvents, such as an aromatic system hydrocarbon, are used in that case. As commercial elegance, Yasuhara Chemical YS poly star T-130, YS poly star S-145, and my tee ace G-150 grade are mentioned.

An addition reaction annular terpene compound 1 molecule of b) and phenols dyad uses 2-8 mols of phenols preferably, and makes them perform at the temperature of 20-150 degrees C under existence of an acid catalyst 1-12 mols to one mol of annular terpene compounds for 1 to 10 hours. As the acid catalyst, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, polyphosphoric acid, 3 fluoride boron or its complex, a cation exchange resin, the activated clay, etc. are mentioned. Although it is not necessary to use a reaction solvent, solvents, such as aromatic system hydrocarbons, alcohols, and ether, can also be used.

[0015] Thus, the compound expressed with the structure expression showing the structure of an annular terpene / one mol of phenols, and the two-mol adduct manufactured below by the general formula is the example. The Yasuhara Chemical YP-90 grade is mentioned as commercial elegance.

[0016]

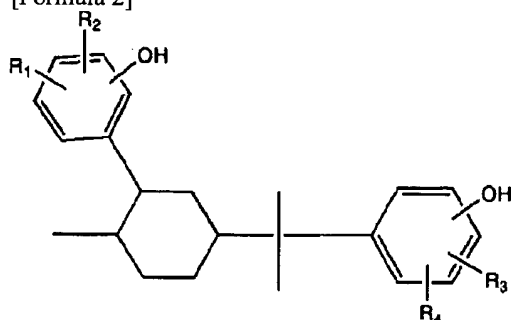
[Formula 1]



In addition, R1, R2, R3, and R4 show the same or a difference, a hydrogen atom, or a methyl group among the above-mentioned general formula (1).

[0017]

[Formula 2]



In addition, R1, R2, R3, and R4 show the same or a difference, a hydrogen atom, or a methyl group among the above-mentioned general formula (2).

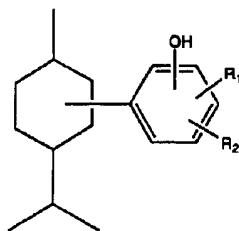
[0018] As the aldehydes used as a condensing agent for manufacturing a poly annular terpene / one mol of phenols, and the two-mol adduct of c), and ketones, formaldehyde, a paraformaldehyde, an acetaldehyde, a propyl aldehyde, a benzaldehyde, a hydroxy benzaldehyde, a phenylacetaldehyde, a furfural, an acetone, a cyclohexanone, etc. are mentioned, for example.

[0019] Although other phenols can be made to use together and react to an annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct on the occasion of the condensation reaction, the operating rate of an annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct is [as opposed to / the total quantity with other phenols / in that case] 40 % of the weight or more preferably at least 20% of the weight. If there are few rates of an annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct, a poly annular terpene / one mol of phenols, and a satisfying two-mol adduct will not be obtained. Aldehydes and ketones are 0.2-1.2 mols, and they make 0.1-2.0 mols of reaction rates of an annular terpene / one mol of phenols, a two-mol adduct, other phenols, and the aldehydes and ketones in the condensation reaction react to the bottom of existence of an acid catalyst at the temperature of 40-200 degrees C preferably for 1 to 12 hours to a poly annular terpene / one mol of phenols, a two-mol adduct, or one mol of other phenols. If there are too many aldehydes and ketones, a poly annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct will carry out macromolecule quantification. As the condensation anti-application acid catalyst, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a sulfuric acid, a formic acid, an acetic acid, oxalic acid, and toluenesulfonic acid, can be used, for example. The amount of the acid catalyst used is 0.1 - 5 weight section to an annular terpene / one mol of phenols, a two-mol adduct, or other phenols 100 weight sections. In the condensation reaction, inactive solvents, such as aromatic hydrocarbons, alcohols, and ether, can be used.

[0020] The addition reaction of annular terpene 1 molecule for manufacturing an annular terpene / one mol of phenols, and the one-mol adduct that is a precursor of a poly annular terpene / one mol of phenols, and the one-mol adduct of d), and phenols 1 molecule uses 1-4 mols of phenols preferably, and makes them perform at the temperature of 20-150 degrees C under existence of an acid catalyst 0.5-6 mols to one mol of annular terpenes for 1 to 10 hours. As the acid catalyst, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, polyphosphoric acid, a boron trifluoride or its complex, a cation exchange resin, the activated clay, etc. are mentioned. Although it is not necessary to use a reaction solvent, solvents, such as aromatic system hydrocarbons, alcohols, and ether, can also be used. Thus, the compound expressed with the structure expression showing the structure of an annular terpene / one mol of phenols, and the one-mol adduct manufactured below is the example. Yasuhara Chemical YP-90LL etc. is mentioned as commercial elegance.

[0021]

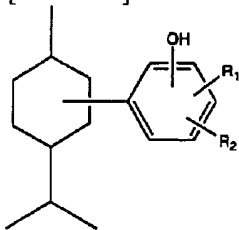
[Formula 3]



In addition, R1 and R2 express the same or a difference, a hydrogen atom, or a methyl group among the above-mentioned general formula (3).

[0022]

[Formula 4]



In addition, R1 and R2 express the same or a difference, a hydrogen atom, or a methyl group among the above-mentioned general formula (4).

[0023] The condensation reaction of the annular terpene / one mol of phenols, one-mol adduct and aldehydes which were obtained with the above for manufacturing a poly annular terpene / one mol of phenols, and an one-mol adduct, or ketones is performed like a poly annular terpene / one mol of phenols, and the two-mol adduct of Above c. Yasuhara Chemical 120 [DLN-] and DLN-140 grade are mentioned as commercial elegance. The addition of the terpene phenol copolymer in this invention has the desirable 1 - 100 weight section to the lactic-acid system polymer 100 weight section. The case of under 1 weight section is not desirable from a viewpoint of biodegradability, if the effect of addition may become inadequate and the 100 weight sections are exceeded. Especially the method of blending terpene phenol resin with lactic-acid system polymer is not restricted, and can be conventionally performed by the well-known method. For example, what is necessary is just to knead using a mill roll, a Banbury mixer, a super mixer, a monopodium, or a twin screw extruder. This mixed kneading is usually performed at the temperature of about 120-220 degrees C.

[0024] Furthermore, various additives, such as a well-known plasticizer, an antioxidant, a thermostabilizer, a light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, a coloring agent, various fillers, an antistatic agent, a release agent, perfume, lubricant, a flame retarder, a foaming agent, a bulking agent, an antibacterial antifungal agent, and other nucleation agents, may be conventionally blended with the lactic-acid system polymer constituent in this invention if needed.

[0025] In this invention, the heat-resistant and crystalline index was evaluated using the scanned type differential calorimeter (DSC). In this invention and the following examples, the weight average molecular weight (Mw) of a polymer is a polystyrene reduced property by GPC analysis. Moreover, a glass transition temperature and crystallization temperature were measured in 10 degrees C of programming rates, and min. with the scanned type differential calorimeter (DSC). Moreover, transparency measured the light transmission of the injection-molded product (1mmt) of card size, and made it the index.

[0026]

[Example] (Example 1) the biaxial kneading extruder which carried out the dryblend of the poly L lactic-acid ("Lacty", Mw= 210,000) 75 weight section, and the terpene phenol resin (the "my tee ace G150" by Yasuhara Chemical) 25 weight section, and was set as 200 degrees C -- continuation supply -- carrying out -- a mouthpiece -- extruding -- water cooling -- it cut and Chip A was obtained [by Shimadzu] The heat characteristic of Chip A was measured using DSC. The light transmission was measured, after carrying out the vacuum drying of the chip A at 80 degrees C furthermore, making it an absolute dry condition and obtaining a card large plate (1mmt) with injection molding.

[0027] (Example 2) the biaxial kneading extruder which carried out the dryblend of the poly L lactic-acid ("Lacty", Mw= 210,000) 75 weight section, and the terpene phenol resin ("DLN-140" by Yasuhara Chemical) 25 weight section, and was set as 200 degrees C -- continuation supply -- carrying out -- a mouthpiece -- extruding -- water cooling -- it cut and Chip B was obtained [by Shimadzu] The heat characteristic of Chip B was measured using DSC. The light transmission was measured, after carrying out the vacuum drying of the chip B at 80 degrees C furthermore, making it an absolute dry condition and obtaining a card large plate (1mmt) with injection molding.

[0028] (Example 1 of comparison) The heat characteristic of the poly L lactic acid ("Lacty" by Shimadzu, Mw= 210000) used in the examples 1 and 2 was measured using DSC. The light transmission was measured, after carrying out the vacuum drying at 80 more degrees C, making it an absolute dry condition and obtaining a card large plate (1mmt) with injection molding. The above experimental result is shown in Table 1.

[0029]

[Table 1]

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1
ガラス転移温度	℃	64.9	65.2	60.0
結晶化温度	℃	未観測	未観測	125.0
結晶化熱量	J/g	未観測	未観測	40.0
光線透過率	%	90.5	91.0	92.0

[0030]

[Effect of the Invention] According to this invention person, also in the temperature more than a glass transition temperature, the lactic-acid system polymer constituent and mold goods which nebula by crystallization does not produce can be offered with the thermal resistance which was transparent to lactic-acid system polymer, and was excellent in it mixing a terpene phenol copolymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polylactic-acid system constituent with which 1-100 weight section mixture of the terpene phenol copolymer was carried out at the lactic-acid system polymer 100 weight section.

[Claim 2] The polylactic-acid constituent according to claim 1 whose terpene phenol copolymers are an annular terpene phenol copolymer, an annular terpene / one mol of phenols and a two-mol adduct, a poly annular terpene / one mol of phenols and a two-mol adduct, an annular terpene / one mol of phenols and an one-mol adduct, and a poly annular terpene / one mol of phenols and an one-mol adduct.

[Claim 3] The polylactic-acid constituent according to claim 1 or 2 with which an annular terpene / one mol of phenols, and a two-mol adduct have the structure of ** 1 or ** 2.

[Claim 4] The polylactic-acid constituent according to claim 1 or 2 with which an annular terpene / one mol of phenols, and an one-mol adduct have the structure of ** 3 or ** 4.

[Claim 5] Polylactic-acid mold goods which come to fabricate a polylactic-acid constituent according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7903

(P2000-7903A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 67/04

C 0 8 L 67/04

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-178503

(22) 出願日 平成10年6月25日 (1998.6.25)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(71) 出願人 000117319

ヤスハラケミカル株式会社

広島県府中市高木町1080

(72) 発明者 金森 健志

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

(74) 代理人 100097892

弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸系組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、透明で優れた耐熱性を持ちかつガラス転移温度以上の温度においても、結晶化による白濁が生じない乳酸系ポリマー組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、乳酸系ポリマー100重量部に、テルペンフェノール共重合体が1~100重量部混合されたポリ乳酸系組成物及び成型品である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に、テルペンフェノール共重合体が1～100重量部混合されたポリ乳酸系組成物。

【請求項2】 テルペンフェノール共重合体が環状テルペンフェノール共重合体、環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体、ポリ環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体、環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体と、ポリ環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体である請求項1記載のポリ乳酸組成物。

【請求項3】 環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体が化1または化2の構造を有する請求項1又は2記載のポリ乳酸組成物。

【請求項4】 環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体が化3または化4の構造を有する請求項1又は2記載のポリ乳酸組成物。

【請求項5】 請求項1～4記載のポリ乳酸組成物を成形してなるポリ乳酸成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明で、優れた耐熱性を持ちかつガラス転移温度以上の温度においても、結晶化による白濁が生じない乳酸系ポリマー組成物及び成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性ポリマー及びその成型品が求められ、脂肪族ポリエステルなどの自然分解性樹脂の研究が活発に行われている。特に、乳酸系ポリマーは融点が170～180℃と十分に高く、しかも透明性に優れる為、包装材料や透明性を生かした成型品等として大いに期待されている。

【0003】しかしながら、乳酸系ポリマーの射出成形等による容器や成型品は、剛性には優れているが、ガラス転移温度が60℃前後とポリスチレン、PET等と比べて低い為、耐熱性が低く、その成形品を自動車内等に放置した場合、結晶化による白濁や変形が生じ易い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記の問題に対し、ガラス転移温度を向上させる事で耐熱性を向上させ、かつ結晶性を持つポリ乳酸の結晶化を抑制することにより、ガラス転移温度以上での白濁化、剛直化を抑え、その塑性変形を利用した用途への使用を可能とする事にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、結晶性を持つポリ乳酸にテルペンフェノール共重合体を適量配合する事により、上記目的を達成し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわ

ち本発明は、乳酸系ポリマー100重量部に、テルペンフェノール共重合体が1～100重量部混合されたポリ乳酸系組成物及び成型品である。本発明において乳酸系ポリマーとは、ポリ乳酸ホモポリマーの他、乳酸コポリマー、ブレンドポリマーをも含むものである。

【0006】乳酸系ポリマーの重量平均分子量は、一般に5～50万である。また、乳酸系ポリマーにおけるL-乳酸単位、D-乳酸単位の構成モル比L/Dは、100/0～0/100のいずれであっても良いが、高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸いずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL乳酸あるいはD乳酸のいずれかの単位を90モル以上含む事が好ましい。

【0007】乳酸コポリマーは、乳酸モノマー又はラクチドと共重合可能な他の成分とが共重合されたものである。このような他の成分としては、2個以上のエステル結合形成性の官能基を持つジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、及びこれら種々の構成成分より成る各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。多価アルコールの例としては、ビスフェノールにエチレンオキサイドを付加反応させたものなどの芳香族多価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、グリセリンソルビタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のエーテルグリコール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸の例としては、グリコール酸、ヒドロキシブチルカルボン酸、その他特開平6-184417号公報に記載されているもの等が挙げられる。

【0008】ラクトンとしては、グリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトン等が挙げられる。乳酸系ポリマーは、従来公知の方法で合成させたものである。すなわち、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集44巻3198-3199頁に記載のような乳酸モノマーからの直接脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することが出来る。直接脱水縮合を行う場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いても良い。又、開環重合を行う場合においても、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、又はこれらの混合物のいずれのラクチドを用いても良い。

【0009】ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例

例えば米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14,491-495 (1985) 及び Makromol Chem., 187, 1611-1628 (1986) 等の文献に様々に記載されている。この重合反応に用いる触媒は、特に限定されるものではないが、公知の乳酸重合用触媒を用いる事が出来る。例えば、乳酸錫スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジバルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 α -ナフトエ酸スズ、 β -ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ；亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、有機亜鉛系化合物；テトラプロピルチタネート等のチタン系化合物；ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物；三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物；酸化ビスマス (III) 等のビスマス系化合物；酸化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウム系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、スズ又はスズ化合物からなる触媒が活性の点から特に好ましい。これらの触媒の使用量は、例えば開環重合を行う場合、ラクチドに対して0.001~5重量%程度である。

【0010】重合反応は、上記触媒の存在下、触媒種によって異なるが、通常100~220℃の温度で行う事ができる。また、特開平7-247345号公報に記載のような2段階重合を行う事も好ましい。

【0011】本発明で用いられるテルペンフェノール共重合体とは、a) 環状テルペンとフェノール類を共重合させた環状テルペンフェノール共重合体、あるいはb) 環状テルペン化合物1分子にフェノール類を2分子の割合で付加させた環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体、あるいはc) この環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体と、アルデヒド類やケトン類との縮合反応で得られたポリ環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体、およびd) 環状テルペン1分子とフェノール類1分子の割合で付加させた環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体と、アルデヒド類やケトン類との縮合反応で得られたポリ環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体を挙げることができるがこれらの化合物に限定されない。低分子化合物あるいは、オリゴマー、ポリマーのいずれであってもよい。また、融点を有する結晶性の化合物であっても融点の無い非晶性の化合物であってもよい。

a) 環状テルペンフェノール共重合体は、環状テルペン化合物とフェノール類をフリーデルクラフツ型触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。またb) 環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体は、環状テルペン化合物とフェノール類とを酸性触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

またc) ポリ環状テルペン/フェノール類1モル/2モ

ル付加体は、上記環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体と、アルデヒド類やケトン類を縮合反応させることにより製造することができる。

さらにd) ポリ環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体は、環状テルペンとフェノール類を酸性触媒存在下で反応させ環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体とし、得られた1モル/1モル付加体とアルデヒド類やケトン類を縮合反応させることにより製造することができる。

これらのテルペンフェノール共重合体は、単独で使用することもできるし、2種類以上を併用して使用することもできる。

【0012】本発明で用いられるテルペンフェノール共重合体を製造するための原料のテルペン化合物は、単環のテルペン化合物であってもよいし、双環のテルペン化合物であってもよい。その具体的な例として例えば次のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。 α -ピネン、 β -ピネン、ジベンテン、リモネン、フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、1,8-シネオール、1,4-シネオール、ターピネオール、カンフェン、トリシクレン、パラメンテン-1、パラメンテン-2、パラメンテン-3、パラメンタジエン類、カレン等がある。

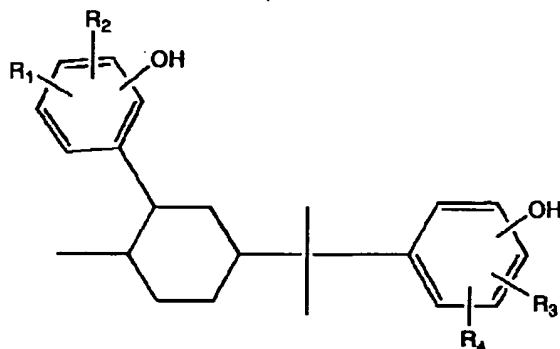
【0013】また、本発明で用いられるテルペンフェノール共重合体を製造するための他方の原料であるフェノール類としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-プロピルフェノール、*m*-プロピルフェノール、*p*-プロピルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、*p*-フェニルフェノール、3,6-キシレノール、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ナフトール等の化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独もしくは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】a) の環状テルペンフェノール共重合体を製造するための環状テルペンとフェノール類の共重合反応は環状テルペン1モルに対してフェノール類を0.1~1.2モル、好ましくは0.2~6モル使用し、フリーデルクラフツ型触媒の存在下で0~120℃の温度で1~10時間行わせる。そのフリーデルクラフツ型触媒としては塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素もしくはその錯体等が挙げられる。その際、芳香族系炭化水素等の反応溶媒が一般的に用いられる。市販品としては、ヤスハラケミカル (株) 製のYSポリスターT-130、YSポリスターS-145、マイティエースG-150等が挙げられる。

b) の環状テルペン化合物1分子とフェノール類2分子との付加反応は、環状テルペン化合物1モルに対してフェノール類を1~12モル、好ましくは2~8モル使用し、酸触媒の存在下で20~150℃の温度で1~10時間行わせる。その酸性触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、三フッ化硼素もしくはその錯体、陽イオン交換樹脂、活性白土等が挙げられる。反応溶媒は使用しなくてもよいが、芳香族系炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の溶媒を使用することもできる。

【0015】このようにして製造される環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体の構造は、例えば、一般式で下記に示す構造式で表される化合物がその一例である。市販品としては、ヤスハラケミカル（株）製のYP-90等が挙げられる。

【0016】

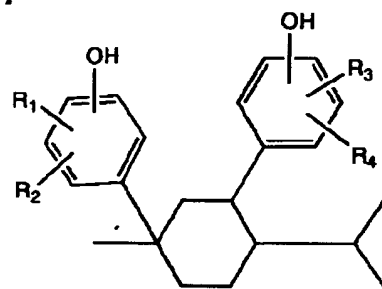


なお上記一般式（2）中、R1、R2、R3、R4は、同一または異なり、水素原子またはメチル基を示す。

【0018】c) のポリ環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体を製造するための縮合剤として使用するアルデヒド類やケトン類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、フルフラール、アセトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0019】その縮合反応に際しては、環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体に、他のフェノール類を併用して反応させることができるが、その場合環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体の使用割合は、他のフェノール類との合計量に対して少なくとも20重量%、好ましくは40重量%以上である。環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体の割合が少ないと、満足できるポリ環状テルペン／フェノール1モル／2モル付加体が得られない。その縮合反応における環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体や他のフェノール類とアルデヒド類やケトン類との反応割合は、ポリ環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体や他のフェノール類1モルに対して、アルデヒド類やケトン類が0.1~2.0モル、好ましくは0.2~1.2モルであり酸性触媒の存在下に、40~200℃※50

*【化1】



なお上記一般式（1）中、R1、R2、R3、R4は、同一または異なり、水素原子またはメチル基を示す。

【0017】

【化2】

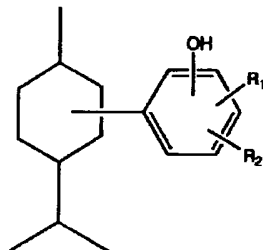
※の温度で1~12時間反応させる。アルデヒド類やケトン類が多すぎるとポリ環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体が高分子量化する。その縮合反応用酸性触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トルエンスルホン酸等の有機酸を使用することができる。酸性触媒の使用量は環状テルペン／フェノール類1モル／2モル付加体や他のフェノール類100重量部に対して0.1~5重量部である。その縮合反応においては、芳香族系炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の不活性溶剤を用いることができる。

【0020】d) のポリ環状テルペン／フェノール類1モル／1モル付加体の前駆体である環状テルペン／フェノール類1モル／1モル付加体を製造するための環状テルペン1分子とフェノール類1分子の付加反応は、環状テルペン1モルに対してフェノール類を0.5~6モル、好ましくは1~4モル使用し、酸性触媒の存在下で20~150℃の温度で1~10時間行わせる。その酸性触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、三フッ化ホウ素もしくはその錯体、陽イオン交換樹脂、活性白土等が挙げられる。反応溶媒は使用しなくてもよいが、芳香族系炭化水素類、アルコール類、エーテル類等の溶媒を使用することもできる。このようにして製造される環状テルペン／フェノール類1モル／1モル付加体

の構造は、例えば下記に示す構造式で表される化合物がその一例である。市販品としては、ヤスハラケミカル(株)製のYP-90LL等が挙げられる。

【0021】

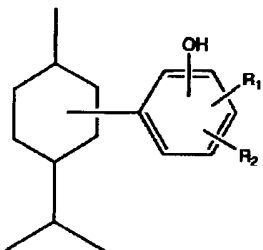
【化3】



なお上記一般式(3)中、R1、R2は、同一または異なり、水素原子またはメチル基を表す。

【0022】

【化4】



なお上記一般式(4)中、R1、R2は、同一または異なり、水素原子またはメチル基を表す。

【0023】ポリ環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体を製造するための前記で得られた環状テルペン/フェノール類1モル/1モル付加体とアルデヒド類やケトン類の縮合反応は、前記c)のポリ環状テルペン/フェノール類1モル/2モル付加体と同様に行う。市販品としては、ヤスハラケミカル(株)製のDLN-120、DLN-140等が挙げられる。本発明におけるテルペンフェノール共重合体の添加量は、乳酸系ポリマー100重量部に対して、1~100重量部が好ましい。1重量部未満の場合は、添加の効果が不十分となる場合があり、また100重量部を越えると生分解性の観点から好ましくない。乳酸系ポリマーにテルペンフェノール樹脂を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行う事ができる。例えば、ミルロール、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混練すれば良い。この混合混練は、通常120~220℃程度の温度で行わ*

*れる。

【0024】さらに本発明における乳酸系ポリマー組成物には、必要に応じて、従来公知の可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌抗カビ剤、他の核形成剤等の各種添加剤が配合されていても良い。

【0025】本発明において、耐熱性及び結晶性の指標は走査型示差熱量計(DSC)を用いて評価した。本発明及び以下の実施例において、重合体の重量平均分子量(Mw)はGPC分析によるポリスチレン換算値である。また、ガラス転移温度及び結晶化温度は走査型示差熱量計(DSC)により、昇温速度10℃/min.にて測定した。また、透明性は名刺大の射出成形品(1mm t)の光線透過率を測定し指標とした。

【0026】

【実施例】(実施例1)ポリL乳酸(島津製作所製「ラクティ」、Mw=210,000)75重量部とテルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル製「マイティエースG150」)25重量部をドライブレンドし、200℃に設定された2軸混練押出機に連続供給して、口金より押出し、水冷、切断し、チップAを得た。チップAの熱特性をDSCを用いて測定した。さらにチップAを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た後、光線透過率を測定した。

【0027】(実施例2)ポリL乳酸(島津製作所製「ラクティ」、Mw=210,000)75重量部とテルペンフェノール樹脂(ヤスハラケミカル製「DLN-140」)25重量部をドライブレンドし、200℃に設定された2軸混練押出機に連続供給して、口金より押出し、水冷、切断し、チップBを得た。チップBの熱特性をDSCを用いて測定した。さらにチップBを80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た後、光線透過率を測定した。

【0028】(比較例1)実施例1、2で用いたポリL乳酸(島津製作所製「ラクティ」、Mw=210000)の熱特性をDSCを用いて測定した。さらに80℃で真空乾燥し、絶乾状態にした後、射出成形により名刺大プレート(1mm t)を得た後、光線透過率を測定した。以上の実験結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	比較例1
ガラス転移温度	℃	64.9	65.2	60.0
結晶化温度	℃	未観測	未観測	125.0
結晶化熱量	J/g	未観測	未観測	40.0
光線透過率	%	90.5	91.0	92.0

【0030】

【発明の効果】本発明者によれば、乳酸系ポリマーに、テルペンフェノール共重合体を混合する事で、透明で優

れた耐熱性を持ちかつガラス転移温度以上の温度においても、結晶化による白濁が生じない乳酸系ポリマー組成物及び成形品を提供する事ができる。

フロントページの続き

(72)発明者 森川 敏行

広島県府中市高木町1080 ヤスハラケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CE002 CF191 GN00